### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公表特許公報(A)

## (11)特許出願公表番号

# 特表平6-506060

#### 第6部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)7月7日

(51) Int.CI.5 識別記号 庁内整理番号 FΙ

G01N 27/27

27/26

381 A 7235-2J

7235 - 2 J

G01N 27/46

予備審査請求 有 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-506871 (86) (22)出願日 平成4年(1992)4月2日 (85)翻訳文提出日 平成5年(1993)10月4日

(86)国際出願番号 PCT/EP92/00769

(87)国際公開番号 WO92/17775 (87)国際公開日 平成4年(1992)10月15日 (31)優先権主張番号 9107036.7

(32)優先日 1991年4月4日

(33)優先権主張国 イギリス (GB) (81)指定国

EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, N

L, SE), AU, BR, CA, JP, US

(71)出願人 イーストマン・コダック・カンパニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロ チェスター, ステート・ストリート 343

(72)発明者 エドワーズ, スティーヴン・ジョン

イギリス国ミドルセックス エイチエイ 5・4ティーティー、ピンナー、マーズワ

ース・アペニュー 56

(72)発明者 フッグル, グラハム・アンソニー

イギリス国ミドルセックス、ノース・ハロ

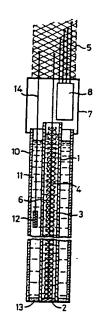
ー, ヘッドストーン・レーン 76

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

## (54)【発明の名称】 電極の調整

### (57)【要約】

ペーハー(pH)メーターのような電気分析用検出装 置は検出電極を有し、その検出電極は電解質中に置かれ、 電圧が読み取られてペーハーのような電解質の性質が測 定される。本発明は、調整の必要のない他の器具により 電極組立体が一つの位置で調整され他の位置で使用され 得るようにする。これは、他の位置で使用するために電 極組立体の一部として保持されるメモリーを備える調整 装置を設けることによって、達成される。本発明が適用 され得る種々の電極組立体が記載される。



#### 請求の範囲

- 1. 関策を必要とする複数の測定センサを備える測定器具にして、組立体を複数の検出器具と共に使用することを可能にするために調整データを記憶し得るように配置された記憶手段を有する調整装置が前記複数のセンサと密接な関係に配置される測定器具。
- 2. 請求の範囲第1項に記載の側定器具にして、前記複数のセンサが電気分析型の検出器具の複数の側定電極である測定器具。
- 3. 請求の範囲第2項に記載の測定器具にして、前記複数の測定電極がPh電 極である測定器具。
- 4. 野水の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の測定器具にして、前記セン サが、担体ハウジングを備え、前記質整装置が前記担体ハウジング内に配慮され る測定器具。
- 5. 請求の範囲第1項乃至第4項の何れかに記載の関定為具にして、その一方 がインジケータ電極であり、その他方が基準電極である一対の電極を備え、前記 調整数度が前記インジケータ電極に関係付けられる測定器具。
- 6. 請求の範囲第5項に記載の規定器具にして、前記インジケータ電極及び基準電極が単一のユニットとして組み合わされる測定器具。
- 7. 請求の範囲第1項に記載の測定器具にして、前配調整装置が前記センサの 出力導線内に支持される測定器具。
  - 8. 概略図的な添付図面に関して実質的に記載した測定器具。
- 9. 請求の範囲第1項乃至第8項の何れかに記載した測定器具に使用される電 係組立体。

要である。理論上のミリボルトと測定値との差がその特定のシステムのオフセット電圧である。この電圧は、電位差計を使用して、測定したミリボルトを理論値 に戻し、又は、後で使用するためにマイクロプロセッサ及び記憶装置を使用して、 デジタル式に測定器具に記憶させる。

完全なシステムにおいて、測定したミリボルトは、分析物の活性度の対数値に 比例する。ネルンストの等式から、これは、次のようになるのが分かる。

(RT∕nF) - in (A m )

又は、

2.303 · (RT/nF) · log (A m )

25°Cの温度のとき、この値は、濃度の10単位(decade)の増加当たり59.13m Vである。

実際には、この理論上のファクタが得られることが殆どなく、それに代えて、 領球溶液を削定して求めた調整データから経験上のファクタが計算される。この ファクタは、標準溶液を測定するとき、入力回路の利得を設定して求め且つ後で 使用し得るようにアナログ計器に記憶させる。マイクロプロセッサ器具において、 これは、1つのファクタとして記憶装置に直接、記憶させる。このファクタは、 システムの傾斜として規定され、パーセントで表示することが出来る。

上述のように、電位差を利用して活性な電気化学物質を測定するとき、第一に 活性度が既知の標準辞被又は緩衝被中で調整し、傾斜電圧及びオフセット電圧を 求めて、その後の開定に利用することが、必須である。

本発明によれば、関整データは、器具自体のより広い範囲ではなく、電極又は 電極対の組立体と密接に物理的に関係する状態で関整数値に起憶させる。このこ とは、電極組立体及び関整数位は、器具から取り外して、離れた箇所に移動可能 であることを意味する。新しい器具がこの情報を読み取り、再調整を必要とせず に、測定の準備が整う。

従って、本発明は、少なくとも一つの間定電橋と、財電橋と関係する配憶教園 を有する関整設置と、を備える電気分析検出器具に接続される電極組立体を提供 し、財配均装置は、複数の検出器具と共に組立体を使用し得るようにするため、

#### 男 細 存

電極の関整

本発明は、複数のセンサプローブ電極を有する電気分析用検出器具、特に、電 極の関格及び使用方法に関する。

電位差を利用して活性な電気化学物質を関定する場合、即ち、電解質 (分析物) 中の電価間の電圧を測定する場合、第一に、活性が低知の機能溶液、又は緩衝液 中で器具を調整し、傾斜電圧及びオフセット電圧を求めて、その後の測定に利用 することが必須である。これら電圧値は、測定器具の回路内でアナログ電位差計 により保持するか、又は器具がデジタル式である場合は、記憶被匿に記憶させる。 関整後は、分離可能なインジケータ電極及び基準電極の何れかか、又は組み合わ せた対の電極とした複数の測定電極をその器具から取り外して再興整せずに、多 分、別の箇所にある別の器具に接続することは出来ない。

故に、本発明は、かかるセンサの襲整及び測定を一箇所で又は1つの器具で行い、別の器具、又は別の箇所で使用することを許容するという課題に関するものである。

本発明は、更に、再調整を必要とするあらゆる型式のセンサに使用することの 出来る教館を提供するという課題に関するものである。

電位差型電気化学センサを使用して固定した電圧は、主として、分析物に依存し、次のネルンスト(Nernst)の等式で求められることが公知である。

E ( 例定) 値= E ( インワケータ電音学セル ) - E 音楽 ここで、

E ( ανθη-ηπαστελ ) = E\* ( απ ) + (MI/nF) · In (A α )

E am = E ( ammen ) + E ( admott )

A a は、積Aの活性度であり、希釈溶液中のAの濃度に略等しい。

通常の状況のとき、基準半セル及び結合部の電位は、数ミリポルト以上は予想 不可能であり、異なる基準電極の間では著しく異なる可能性がある。濃度、又は In (複度) で直接、器具による測定を行うためには、第一に、多くの概準裕核に ついてシステムを関整することにより、測定したミリポルトを換算することが必

調整データを記憶し得るように配置される。

この解決策は、単一のインジケータ電極、及び基準電極の対を実験室内で又は 清浄な箇所で調整することが出来、又、溶液の測定のため、緩衝液又は標準溶液 が汚染される可能性のある工場環境に移動可能であることを、意味する。

本発明による組立体は、マイクロプロセッサ教園と共に、電極、又はプロープ 或はホルダ組立体の何れかに密封された小型の配置教園及び通信集積回路を備え ることが望ましい。該電極対は、緩衝蔽又は概略溶液で通常の方法により関整す ることが出来、傾斜電圧及びオフセット電圧のような関整データは、直列の通信 リンクを介して電極対内の配置手段に配置させることが出来る。次に、この情報 は、後で利用し得るようにするため、例えば、電池支援のRAM、EPROM又 はEEPROMのような不揮発性配置被置に配置させることが出来る。次に、電 極の接続を外し、新たな箇所に移動して別の器具に接続することが出来る。この 新たな器具は、この調整データを検索し、側定を行う準備が整うこととなる。

調整の時間、再調整前に利用可能な安全な時間に関するその他の情報、識別番号及び電極の型式を記憶させることが出来る。

該配憶手段は、又、既存の電極システムの連線組立体内に便宜に組み込まれる。 又、電極のインピーダンスが大きく、又は徳定器具が電極から非常に離れた箇 所に設置される可能性がある場合は、配憶手段は、複数のラインドライバ (line drivers)、又は複数のインピーダンス変換器を備えることも出来る。

又、本発明による電優組立体は、可燃性溶剤が使用される箇所で、本質的に安全であるようにすることが出来る。次に、調整は、水浴及び関係する数量を安全に使用することの出来る通常の箇所で行うことが出来る。次に、電優組立体の測定器具への接続は、短絡ーダイオード安全し◆断機(berrier)を介して行うことが望ましい。

以下に、添付図面を参照しつつ、一例としての本発明の幾つかの実施例について説明する。添付図面において、

第1因は、調整装置が取り付けられたインジケータ電優の概略図的な線図、

第2図は、調整装置が取り付けられた電極の組み合わせ対の概略図的な線図、

第3図は、センサと別個のコーナ教園に調整教屋が取り付けられたセンサプローブの概略図的な線図、

第4 図は、海線内に調整数度が取り付けられた電極システムの機略図的な線図、 第5 図は、調整数度のブロック回路図、

第6図a乃至第6図eは、本発明を具体化することの出来る各種の公知の電極の図である。

第1図には、関発被便を内蔵するインジケータ電極が示してある。円筒状のガラス容器1がその下燥に電極薄膜2を支持し、電解質3を保持する。放薄膜2は、 遠電性薄線4により、遮蔽した多数ストランドの出力導線5に接続されている。 放導線4は、金属製遮蔽外数6により遮蔽されている。これは、概略図で図示してあるが、実際には、電解質3の内部ではなく、同心状のガラス内側壁と外側壁との間に配置することが出来る。

該ガラス容器1は、電極組立体の頂部で担体7により支持されており、該電極 組立体は、容器1を支持すると共に、多心ケーブル5内に伸長する線を包み込む。 又、該担体7は、その出力導線が多数ストランドケーブル5に接続された関数数 優8を包み込む。

**駿電橋は、関務対の電極の一部を形成する基準電極と共に使用される。基準電極における顕著な相迎点は、電圧が発生される電極関膜2ではなく、多孔質の壁がその下端に使用されており、このため、鼓基準電極は、電極内の溶液から得られ、故に一定である電位に保持される。関盤データは、インジケータ電極と関係する穀匱内に保持される一方、又、数関整は、基準電極内の変動をも考慮に入れる。故に、特定の基準電極は、常に、機関され且つ関整された同一のインジケータ電極と共に使用されなければならない。** 

第2図には、基本的に、関続する基準電極と組み合わされた、第1図に図示した製式の測定電極から成る組み合わせ電極が示してある。

第1図の実施例と同一の構成要素は、同一の参照符号で表示し、これら構成要素は、略同一である。しかし、包み込むガラスジャケット10が剛定電極を囲繞 しており、これにより、現状の区衝室内に基準路械11のリザーバを形成する。

図示した型式の調整装置は、出力導線に、又は電極の担体へッドに容易に組み込むことが出来る。

このようにして、第6図a 乃至第6図e には、本発明を適用することの出来る 各種の電極が示してある。これら電極は、次の通りである。

第6図aは、金属製電機を示す。

第6図bは、被覆した金属製電機を示す。

第6図cは、イオン選択型電板を示す。

第6図はは、液体イオン交換イオン選択型電極を示す。

第6図eは、pH電機である。

これらの電低における構成要素は、次の通りである。

第6図a及び第6図bにおいて、符号51は絶線体を示し、符号52は本来の 電板を示す一方、第6図bにおいて、符号53は検出装覆部分を示す。

第6図cに関し固体状態のイオン選択型電板において、符号55は固体薄膜54の導電性接点を示す。

第6図dにおいて、液体鉄の交換イオン選択型電極57は内部の基準熔粧、符号58は内部の基準要素である一方、符号56はその金体に電圧を発生させることの出来る検出薄膜である。

最後に、第6関eは、ガラス樗膜59を内蔵し、ガラス本体60から伸長する 従来のpH電板を示し、数ガラス本体60は、内部の基準溶液62内に内部の基 単要素61を収容する。 鉄基準路被11内には、基準要素12があり、円形のジャケット10の下面は、 多孔質の現状栓13で閉じられている。このように、基準要素は、基準路蔽によ り決定される一定の電位に維持することが出来る。

このことは、検出要素2 (Phの測定用等のもの)の両側における液体間の差を検出するため、ガラス再膜2がその薄膜に電位差を発生させることを許容する 測定電極の場合と対照的である。次に、この基準要素12は、導線14を介して 多数ストランドの出力ケーブル5に接続される。

第3図には、更に別の構成が図示されている。この構成において、満定電極2 0及び基準電極21(略第1図に図示する形状のもの)が主たる担体7に接続する接続担体22内に設けられる。これら2つの電極20、21、及び接地増子2 2は、導体23により、プラグ及びソケット24を介して出力増幅器25、従って、器具(図示せず)に給電する多数ストランドケーブル5に接続される。

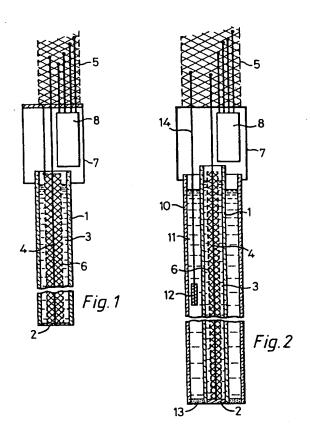
第4図には、本発明の更に別の形態が図示されており、ここで、組み合わせた 電低31には、導体32により調整被置8を介して器具(図示せず)に給電される、即ち、調整被匿は電価を接続する導線内に組み込まれる。

上記の実施例の各々において、該関整装置8は、常に一方又は双方の電極に関係しており、これにより、該又は各々の電極を該器具との接続を解除して別の箇所に移動したとき、該関整装置は、常に正確に関整されていることになる。

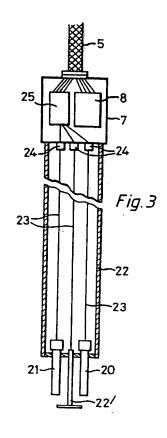
第5図には、特定の形態の調整装置の概略図が示してある。この関整装置はインピーダンスの大きい一対の作動増幅器41、42を備え、その作動増幅器は図面の右側にて入力連線を介してセンサから入力され、従って、第5図の左側で一対の出力導線に出力される。該関整装置は、又、直列線のドライブ44、45を介して多数ストランドケーブル5から給電されるカプセル型電池及び配管装置43を備えるマイクロプロセッサを内蔵する。

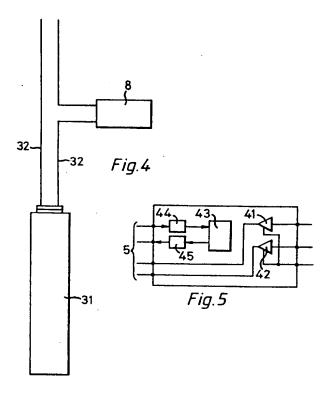
このようにして、実際上、一対の電傷を関整し、その関整結果を配憶装置43 に配憶させ、その電極は、別の箇所でその他の器具に接続することにより利用可 能となる。

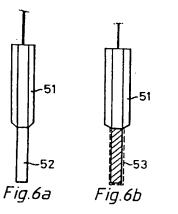
本発明は、公知の測定電極の多数の形態に適用可能である。例えば、第5因に

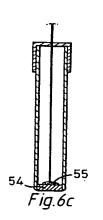


### 特表平6-506060(4)









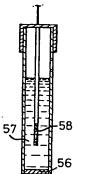
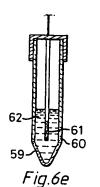


Fig.6d



補正書の翻訳文提出書 (特許法第184条の8)



平成 5年10月 4日

特許庁長官

1. 特許出願の表示

PCT/EP92/00769

2. 発明の名称

電極の調整

3. 特許出願人

アメリカ合衆国ニューヨーク州14650、ロチェスター, ステート・ストリート 343 イーストマン・コダック・カンパニー

名 称

4. 代 理 人

東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル 206区

電話 (3270) 6641~6646

氏名(2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正書の提出日

平成 5年 4月13日

6. 添付書類の目録 (1) 補正曹の翻訳文

1通



### 特表平6-506060 (5)

PCT/EP 92/00769

実際には、この理論上のファクタが得られることが殆どなく、それに代えて、 標準溶液を固定して求めた関策データから経験上のファクタが計算される。この ファクタは、標準溶液を固定するとき、入力回路の利得を設定して求め且つ後で 使用し得るようにアナログ計器に配憶させる。マイクロプロセッサ器具において、 これは、1つのファクタとして記憶整置に直接、配憶させる。このファクタは、 システムの傾斜として規定され、パーセントで表示することが出来る。

上述のように、電位差を利用して活性な電気化学物質を限定するとき、第一に 活性度が既知の標準裕被又は緩衝液中で開整し、傾斜電圧及びオフセット電圧を 求めて、その後の測定に利用し得るようにすることが、必須である。

欧州特許第0,074,498号の明細書には、調整装置が調整データを含む配憶装置 を備えているが、調整が離れた箇所で処理する段階を含み、従って、誤差が生ず る可能性があるシステムが、開示されている。

本発明によれば、関整データは、為具自体のより広い範囲ではなく、電信又は 電信対の組立体と密接に物理的に関係する状態で関整装置に配慮され、関整装置 は、関整を現場で行うことの出来る、それ自体のマイクロプロセッサを備えてい る。このことは、電極組立体及び関整装置は、器具から取り外されて、離れた箇 所に移動可能であることを意味する。新たな器具がこの情報を読み取り且つ処理 することが出来、再関整を必要とせずに、又、未知のパラメータの回路に沿って 遠方の箇所にデータを送る必要なく、測定の準備が整う。

従って、本発明は、検出器具に接続される測定器具であって、調整を必要とす る複数の測定センサを備え、記憶手段を含む調整装置が数センサと緊密な関係に 配置され、数配億手段が組立体を複数の検出器具と共に使用し得るようにするため、調整データを配憶させ得るように配置された測定器具にして、数調整装置が 複数のセンサを現場で調整することを可能にするマイクロプロセッサを更に備え ることを特徴とする測定器具を、提供するものである。

この解決策は、単一のインジケータ電極、及び基準電極対を実験室内で又は清

#### 請求の範囲

- 1. 検出器具に接続される測定器具であって、調整を必要とする複数の測定センサを備え、記憶手段を含む調整装度(8)が該センサと緊密な関係に配置され、該記憶手段(43)が組立体を複数の検出器具と共に使用し得るようにするため、調整デークを記憶させ得るように配置された測定器具にして、該調整装置が複数のセンサを現場で調整することを可能にするマイクロブロセッサを更に備えることを特徴とする測定器具。
- 2. 請求の範囲第1項に記載の測定器具にして、前記複数のセンサが電気分析型の検出器具の複数の測定器様である測定器具。
- 3. 請求の範囲第2項に記載の測定器具にして、前記複数の測定器優がPh電 便である測定器具。
- 4. 請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の測定器具にして、前記センサが、担体ハウジング(7)を備え、前記調整装置(8)が前記担体ハウジング内に配置される測定器具。
- 5. 請求の範囲第1項乃至第4項の何れかに記載の測定器具にして、その一方 がインジケータ電便であり、その他方が基準電優である一対の電優を備え、前記 調整装置が前記インジケータ電優に関係付けられる測定器具。
- 6. 請求の範囲第5項に記載の測定器具にして、前記インジケーク電極及び基準電極が単一のユニットとして組み合わされる測定器具。
- 7. 請求の範囲第1項に記載の測定器具にして、前記問整装置が前記センサの 出力導線内に支持される測定器具。
- 8. 請求の範囲第1項乃至第8項の何れかに記載した測定器具に使用される電 停組立体。

浄な箇所で調整することが出来、又、溶液の測定のため、緩衝被又は標準溶液が 汚染される可能性のある工場環境に移動可能であることを、意味する。

本発明による組立体は、マイクロープロセッサ教置と共に、電橋、又はプロープ或はホルダ組立体に密封された小型の記憶数置及び通信集積回路を備えることか望ましい。電極対は、緩衝放又は標準解放で通常の方法により調整することが出来、傾斜電圧及びオフセット電圧のような調整データは、直列の通信リンクを介して電極対内の記憶手段に記憶させることが出来る。

Int.Ci.	5 GU1N2//4	16					
D. FULDS S	EARORD						
		Ministra De					
	• \$100 m	i i	Confidence of parties				
Int.Cl. S		COIM					
		Promoundes Sampel o to the Estad that and Depart	nion days Milestone Decomposation many are Instituted by the Fields Susceptibil				
		D TO BE RELEVANT					
Constant .	Classes of D	manager of the property space that the	reprote, of the relevant passages <sup>18</sup>	Edward to Oaks Na.4			
٧	DE.A.3	1					
۲	EP.A.O	1					
^	FR.A.Z see fig	1					
^	EP,A,O see cla	1					
^	DE.A.2 see flg	1					
*Standard surgerous of contributions on the "  "Contribution of contribution of contribution of contribution on the contribution of contributi							
· ====================================		· Period on proveny distantis) or the publications have of assessor	To function of particular intercepts the class to dissipited based or marine the factors as present and present as present and present as present as present as present as present as present as particular as present as present as particular as present as particular as present as particular as present as particular as particular as present as particular as particular as present as present as particular as p	the second secon			
~		or the commentational filtrag gaves that	to the ort	-			

DA AUCUST 1002

EUROPEAN PATENT OFFICE

10.08.92

DUCHATELLIER M.

rez

国際調査報告

EP 9200769

This amove then the potent handly numbers relating to the passes describes that in the observament and harmonics about report.

The members are necessited in the Corposes Passes Office 120° file on

The European Passes Office is in an ony faith fee these passes layer that are never along the number of his contract of the contract of

Print designed wheel is control report	Publication	72		Publication
DE-A-3323040	17-01-65	None	•	
EP-A-0074498	23-03-83	JP-A- ! -A-2U	58050942 4481804	z5-03-83 13-11-84
FR-A-2354558	06-01-78	US-A- CA-A-	4133732 1076206	09-01-79 22-04-80
		DE-A- GB-A- GB-A-	2726271 1586692 1586691	22-12-77 25-03-81 25-03-81
	•••	JP-8- ( SE-8-	433008	15-12-77 05-04-85 30-04-84
EP-A-0142226	22-05-85	SE-A- US-A-	7706585 4473458	11-12-77 25-09-84
DE-A-2845805	26-04-79		60071943 54059199	23-04-85
		US-A-	4218746	19-08-80